

АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности 6D072300 – «Техническая физика»

БАЙМОЛДАНОВОЙ ЛАЗАТ САРҚЫТБЕКҚЫЗЫ

Влияние имплантации ионов Au⁻ на микроструктуру, механические и трибологические свойства нанокompозитных покрытий (TiAlSiY)N/CrN

Диссертационная работа посвящена экспериментальным и теоретическим исследованиям нанокompозитных покрытий на основе (TiAlSiY)N/CrN с нанослоевой архитектурой, полученных методом вакуумно-дугового осаждения с последующей имплантацией ионов Au⁻ дозой 1×10^{17} см⁻² с энергией 60 кэВ. В работе представлены результаты исследований влияния ионной имплантации ионами Au⁻ на структурно-фазовое состояние, элементный состав, физико-механические, трибологические, антибактериальные свойства покрытий на основе (TiAlSiY)N/CrN, а также результаты теоретических расчетов на основе метода молекулярной динамики.

Актуальность темы исследования. Многокомпонентные и многоэлементные нитридные покрытия широко используются для повышения прочности, абразивной и коррозионной стойкости, а также для улучшения триботехнических характеристик механизмов, работающих в условиях высоких контактных нагрузок. За последнее время широкое применение нашло тройное нитридное соединение TiAlN, которое обладает термической стабильностью, высокой твердостью и коррозионной стойкостью. Однако требования к покрытиям этого класса повышаются. Они должны выдерживать высокие температуры и нагрузки, иметь низкий коэффициент трения, достаточную износостойкость. Таким образом, актуальность создания новых покрытий с улучшенными свойствами значительно возросла.

В последнее время многослойная композитная архитектура на основе модулированной комбинации $Ti_{1-x}Al_xSiN/MeN$ (Me-переходный металл) способна демонстрировать структурное совершенство с нанотвердостью до 50 ГПа, и в то же время эффективно противостоять пластической деформации и термическим напряжениям. В процессе релаксации покрытие на подложке образует дислокационную структуру, которая определяет распределение и концентрацию зональных напряжений в соответствии с влиянием энергии поверхностной деформации.

Наряду с этим, формирование многослойных поверхностей раздела в нанокompозитных материалах, полученных путем ионной имплантации, позволяет модифицировать структуру, а также существенно изменять механические, химические, электрические, трибологические и другие свойства твердых тел. Кроме того, использование ускоренных ионов способствует получению требуемой концентрации вводимого легирующего элемента и характер его распределения по глубине при поверхностной области.

Ионная имплантация - универсальный инструмент для модификации и легирования поверхностных слоев твердых тел. Несомненными достоинствами метода являются малая толщина легированного слоя, шероховатость

поверхности, независимость от адгезии и локальности воздействия, а также хорошая воспроизводимость результатов. Имплантация тяжелых ионов, таких как Au⁺, позволяет получить высокую плотность каскадов и областей образования локальных дефектов в результате взаимодействия и проникновения ионов, а также последующей радиационно-ускоренной диффузии. Следовательно, облучение ионами Au дозой $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ может привести к ионному «перемешиванию» на границах монослоя. С другой стороны, нанокompозитные покрытия с наноразмерной структурой слоев обеспечивают хорошую механическую защиту подложек. Многоэлементные покрытия, сформированные из чередующихся нанослоев двух или трех типов материалов с разной структурой, демонстрируют повышенную твердость (30-50 ГПа). Они могут образовывать эпитаксиальную структуру или даже демонстрировать эффект сверхтвердости в зависимости от своей структуры и периода модуляции.

Материалы, содержащие наночастицы золота, цинка или серебра в своей матрице, обладают сильным антибактериальным действием и (при определенной концентрации) биосовместимостью, что делает их идеальными кандидатами в качестве защитных слоев для протезов и биологических имплантатов. Последние разработки в области антибактериальных материалов испытали мгновенный рост благодаря интеграции передовых наноматериалов, сопровождаемых современными биотехническими методами.

Вместе с тем, анализ литературных данных показывает, что исследование влияния межфазных границ и рассогласования решеток в многослойных системах на основе CrN на характер их распада еще не достаточно изучен. Чтобы прояснить этот вопрос в данной диссертации было изучено взаимодействие между фазовой стабильностью в экстремальных условиях, таких как интенсивная ионная имплантация тяжелых ионов Au, что важно для понимания изменения физических и механических свойств. Кроме того, для характеристики термодинамики смешения нанесенных многослойных покрытий, твердые растворы $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ и гетероструктуры $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}/\text{CrN}$ были исследованы сравнительным способом в рамках метода молекулярной динамики.

Целью диссертационной работы является изучить влияние имплантации ионов Au⁺ на фазово-структурное состояние и физико-механические свойства нанокompозитных покрытий с нанослоевой архитектурой на основе (TiAlSiY)N/CrN.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **основные задачи**:

- Получить нанокompозитные покрытия на основе (TiAlSiY)N/CrN с нанослоевой архитектурой методом вакуумно-дугового осаждения из паровой фазы на стальную подложку и имплантировать их ионами Au⁺.

- Провести исследования структуры, фазового и элементного состава покрытий на основе (TiAlSiY)N/CrN с наноразмерными слоями с помощью РСА, ВИМС, РОР анализов и ВР-ПЭМ с микроанализом. Оценить перенос ионов Au⁺ в многослойном покрытии.

- Изучить влияние ионной имплантации на механические, трибологические и антибактериальные характеристики (TiAlSiY)N/CrN покрытий.

- Провести расчеты на основе молекулярной динамики гетероструктур $Ti_{1-x}Al_xN/CrN$ (111), моделирующие структуру осажденных покрытий для оценки термодинамики их смешения.

Объект исследования - нанокompозитное покрытие с нанослоевой архитектурой на основе (TiAlSiY)N/CrN, процесс имплантации ионов Au^+ дозой 1×10^{17} см⁻², свойства нанокompозитного покрытия до и после имплантации, а также результаты расчетов методом молекулярной динамики.

Предмет исследования - изменение микроструктуры приповерхностного слоя и трибомеханические свойства покрытий на основе (TiAlSiY)N/CrN до и после имплантации ионами золота. Определение с помощью молекулярной динамики энергии смешения для твердых растворов $Ti_{1-x}Al_xN$ и гетероструктуры $Ti_{1-x}Al_xN/CrN$ (111), энергии образования гетероструктур и параметров решеток сплавов $Ti_{1-x}Al_xN$ в зависимости от состава. Определение адгезионной/когезионной прочности покрытий и определение механизма разрушения при трении и резании, а также измерение нанотвердости и модуля упругости покрытий, осажденных вакуумно-дуговым методом, и влияние ионной имплантации на изменение этих характеристик.

Методы исследования. При выполнении данной диссертационной работы были использованы следующие экспериментальные методы: фазовый состав, микроструктуру и параметры решетки анализировались с помощью рентгеноструктурного анализа (XRD) и высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (HR-TEM) с дифракцией на выбранных участках и микроанализом; элементный состав был изучен с использованием энерго-дисперсионной спектроскопии (EDS), вторичной ионной масс-спектрометрии (SIMS) и спектроскопии резерфордского обратного рассеяния (RBS); химические связи в покрытиях изучали с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS); исследование поверхности и приповерхностного слоя производили с помощью атомно-силовой микроскопии (ACM); измерения нанотвердости и модуля упругости проводили на наноинденторе; компьютерное моделирование многослойных покрытий B1- $Ti_{1-x}Al_xN/B1-CrN$ с преимущественной ориентацией кристаллитов (111) проводились с помощью расчетов с использованием метода псевдопотенциала.

Научная новизна работы:

Впервые исследовано влияние ионной имплантации Au^+ на фазово-структурное состояние нанокompозитных покрытий с наноразмерными слоями из (TiAlSiY)N и CrN, полученные разработанным способом нанесения многослойных защитных покрытий.

Экспериментальными методами HRTEM и XRD впервые показан фазовый состав полученной гетероструктуры. Было обнаружено, что влияние границы раздела с высокой энергией образования определяет когерентный рост бислоев $Ti_{1-x}Al_xN/CrN$ со столбчатой структурой (111) и нанозёрнами размером около

10 нм. Результаты наноиндентирования свидетельствуют о высокой «защитной» способности покрытий, несмотря на достаточно высокую дозу облучения.

Показано, что защитные слои на основе нанокompозитного покрытия (TiAlSiY)N/CrN с нанослоевой архитектурой имеют высокие трибологические свойства.

Основные положения, выносимые на защиту:

1 Закономерности влияния ионов Au⁻ на структурно-фазовое состояние покрытий на основе наноразмерных слоев, состоящие из (TiAlSiY)N/CrN, полученные разработанным методом нанесения многослойных защитных покрытий с помощью вакуумно-дугового разряда.

2 Изменения трибомеханических свойств с улучшением защитной способности покрытия и антибактериальных свойств с уменьшением активности бактерий покрытий (TiAlSiY)N/CrN в результате имплантации ионов Au⁻.

3 Результаты расчетов энергий термодинамики смещения нанокompозитных покрытий (TiAlSiY)N/CrN на основе метода молекулярной динамики гетероструктур Ti_{1-x}Al_xN/CrN (111), моделирующие структуру осажденных покрытий.

Научная и практическая значимость работы.

Полученные результаты дают более глубокое понимание процессов, происходящих на интерфейсах наноразмерных слоев, а также при взаимодействии тяжелых ионов Au⁻ с нанослоевой архитектурой покрытий.

Получен патент №5824 на полезную модель «Многослойное защитное покрытие», РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности» МЮ РК, бюллетень от 05.02.2021 г.

Получены акт о внедрении в учебный процесс и акт внедрения без экономического эффекта результатов диссертационной работы в производство для использования в перспективных проектах ТОО «Машзавод».

Связь работы с научно-исследовательскими проектами. Работа выполнена в НАО «ВКТУ им. Д.Серикбаева», НАО «ВКУ им. С. Аманжолова» (г. Усть-Каменогорск, Казахстан) и Сумского государственного университета (г. Сумы, Украина) в рамках реализации следующих госбюджетных проектов грантового финансирования:

1. по теме: «Многокомпонентные и многослойные покрытия нанометрового масштаба с изменяющейся архитектурой для защиты от трения и износа», гос.рег. №AP05130362, финансируемый Комитетом науки МОН РК по Договору №104 от 5 марта 2018 г.;

2. по теме «Исследования и разработка инновационных технологий получения износостойких материалов для изделий машиностроения», гос.рег. №0118РК00989, финансируемый Комитетом науки МОН РК по Договору №197 от 16 марта 2018 г.

Личный вклад автора. Личный вклад автора состоит в поиске и анализе литературной периодики, посвященной теме диссертационного исследования, а именно многокомпонентным нитридным покрытиям на основе тугоплавких металлов и ионной имплантации. Вместе с научными консультантами были определены цели и задачи исследования, выбраны методы осаждения и

исследования нанокристаллических нитридных покрытий. Автор диссертации непосредственно принимал участие в приготовлении образцов, проводил исследование фазового состава, морфологии поверхности, осуществлял измерение микротвердости и нанотвердости поверхности и по глубине полученных многокомпонентных покрытий, а также в обсуждении результатов и написании публикаций.

Степень обоснованности и достоверности результатов, полученных в работе, обеспечивается: оригинальностью и четкостью постановки задач и выбором и использованием хорошо апробированных экспериментальных методов исследования, объемом и статистикой экспериментальных данных и их сопоставлением с полученными ранее экспериментальными результатами известных ученых СНГ и дальнего зарубежья. Результаты исследований прошли публичную апробацию: опубликованы в научных журналах, доложены и представлены автором на республиканских и международных конференциях.

Апробация результатов диссертации. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на международных научных конференциях:

1. «7th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP 2017)» (Odessa, Ukraine, 2017);

2. The International scientific-technical conference in honor of the 60th anniversary of the D. Serikbayev EKSTU, «The role of universities in creating an innovative economy» (Ust-Kamenogorsk, 2018);

3. Международная научно-практическая конференция ВКГУ им. С.Аманжолова «Увалиевские чтения-2018»: «Тенденции развития современной науки и образования» (Усть-Каменогорск, 2018);

4. VI Международная научно-техническая конференция студентов, магистрантов и молодых ученых, ВКГУ им. Д.Серикбаева, (Усть-Каменогорск, 2020);

5. Международная научно-практическая online конференция КГУ им Коркыт Ата на тему «Энерго- и ресурсосберегающие технологии: опыты и перспективы» (Кызылорда, 2020);

6. Advanced materials manufacturing and research: new technologies and techniques (AMM&R2021) international conference to be hosted virtually by D.Serikbayev East Kazakhstan technical university (Ust-Kamenogorsk, 2021).

Кроме того, основные результаты докладывались и обсуждались на научных семинарах кафедры физики, объединенных научных семинарах факультета базовой инженерной подготовки ВКТУ им. Д.Серикбаева и на заседании кафедры «Наноэлектроника» Сумского Государственного Университета, г. Сумы, Украина (май 2018 г.).

Публикации. Всего по теме диссертации опубликованы 14 печатных работ в соавторстве, 6 из которых изданы в научных журналах рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК, а также 2 статьи опубликованных в зарубежных научных журналах, входящие в международные информационные ресурсы Web of Science Core Collection и Scopus, журналы имеют квартили - Q1 и Q2, 6 статей в сборниках материалов международных

конференций, в том числе 1 статья в материалах зарубежных конференций и 1 патент на полезную модель.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, четырех разделов, заключения и списка использованных источников. Она изложена на 125 страницах, содержит 49 рисунков, 6 таблиц и список использованных источников из 202 наименований.